

SELÜLOZUN KRİSTAL YAPISI

Esat GÜMÜŞKAYA
KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 61080 TRABZON

Özet: Selüloz bitkisel hücre bünyesinde birlikte bulunduğu diğer bileşenlerden (hemiselüloz ve lignin) uzun zincir molekülüne ve kristal yapıya sahip olmasıyla belirgin bir şekilde ayrılmaktadır. Selülozun sahip olduğu kristal yapı özellikleri elde edildiği orijine bağlı olmakla birlikte, liflerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde belirleyici bir role sahiptir. Selülozun kristal yapısı sadece orijinine bağlı olarak değil izole edilmesinde kullanılan kimyasal işlemlere de bağlı olarak değişebilmektedir. Selülozun kristal yapısı onu hammadde olarak kullanan bir çok endüstri kolu için önemli bir özelliktir. Bu çalışmada selülozun kristal yapısı ayrıntılı olarak ele alınmış ve bu konu üzerine yapılan çalışmalar ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Selüloz, kristal yapı, X-ışını, kristalit, kağıt hamuru

CRYSTALLINE STRUCTURE OF CELLULOSE

Abstract: Cellulose has long-chain glucose molecules and crystalline structure. Cellulose differ from hemicellulose and lignin located in plants cell wall because of these properties. Crystalline structure of cellulose depends on biological origin. Crystalline structure of cellulose has important role on physical, mechanical and chemical properties of cellulose fibres. Crystalline structure can be changed by chemical treatments in methods of cellulose isolation in plants. In this study, crystalline structure of cellulose was investigated. Studies on this subject so far were examined.

Key words: Cellulose, crystalline structure, X-ray, crystallite, pulp

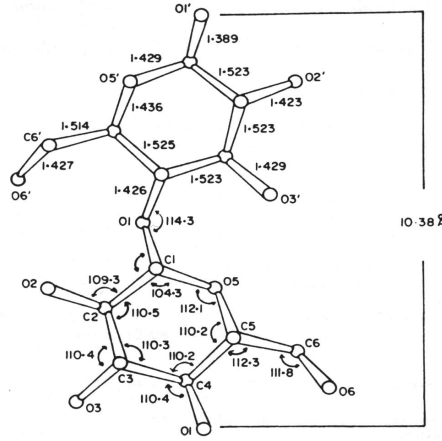
1. GİRİŞ

Uzun molekül zincirine sahip polimerlerin stabilizasyonu ve düzenli bir yapıya sahip olmaları birbiriyle bağ yapabilen fonksiyonel grupların varlığıyla ilişkilidir. Selüloz zincirinde bu işlevi yerine getiren yani glukoz ünitelerini bir arada tutan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu -OH grupları sadece kristal yapının meydana gelmesinde etkili olmayıp aynı zamanda selülozun kimyasal ve fiziksel özelliklerini ortaya koymakta da etkilidir. Hidroksil grupları O-, N-, ve S- grupları ile hidrojen bağı yardımıyla ilişki kurabilme yeteneğine sahiptir. Gerek doğal olsun gerekse sentetik polimerlerin kristal yapısının oluşumunda hidrojen bağının önemi çok büyüktür (1).

Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır (2).

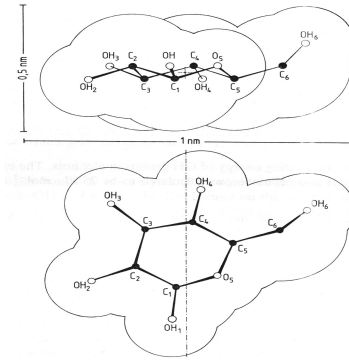
Selüloz molekülü bünyesinde fonksiyonel gruplar her glukozanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Hidroksil gruplarının biri primer (C_6-OH) ikisi sekonder (C_2-OH ve C_3-OH) karakterlidir. Bu hidroksil gruplarının asiditesi $C_6-OH < C_3-OH < C_2-OH$ şeklinde artar. Bunun yanında C_2-OH grubu iyonize olursa bu durumda 3 nolu karbona bağlı -OH grubunun asiditesi düşer ve C_6-OH pozisyonunda da asidite artabilir. Genel olarak, 2 nolu karbona bağlı OH grubu daha fazla asitlik gösterdiğinden esterleştirme reaksiyonları için daha fazla reaktivlik gösterir. 6 nolu karbona bağlı OH grubu ise eterleşme reaksiyonları için önemlidir (3).

Selüloz molekülünü oluşturan glukoz birimlerinin bünyesindeki C-C, C-O bağlarının ve iki glukoz birimini birbirine bağlayan oksijen köprüsünün c eksenı boyunca uzunlukları ve birbirlerine göre düzlemsel açıları Şekil 1'de verilmiştir (4).



Şekil 1. Sellobioz ünitesinde yer alan bağların uzunlukları ve açıları

Meyer ve Misch tarafından selüloz için ortaya konan birim hücre bünyesindeki glukoz birimleri b eksenine boyunca valans bağları (β -1-4 glikozidik bağ) ile birarada tutulurlar. Karbon atomları arasındaki uzaklık 1.54 Å ve C-O bağları arasındaki uzaklık 1.35 Å 'dır. a eksenine boyunca anhidroglukoz birimleri arasındaki uzaklık 2.5 Å olup hidrojen bağı oluşturabilirler. c eksenine boyunca ise en düşük uzaklık 3.1 Å 'dır. Bu yönde kristal şebekesi Van der Waals güçleriyle birarada tutulurlar. Glukoz biriminin Van der Waals güç etkileşim alanı Şekil 2'de verilmiştir (5).



Şekil 2. Glukoz biriminin etrafındaki Van der Waals güç etkileşim alanları

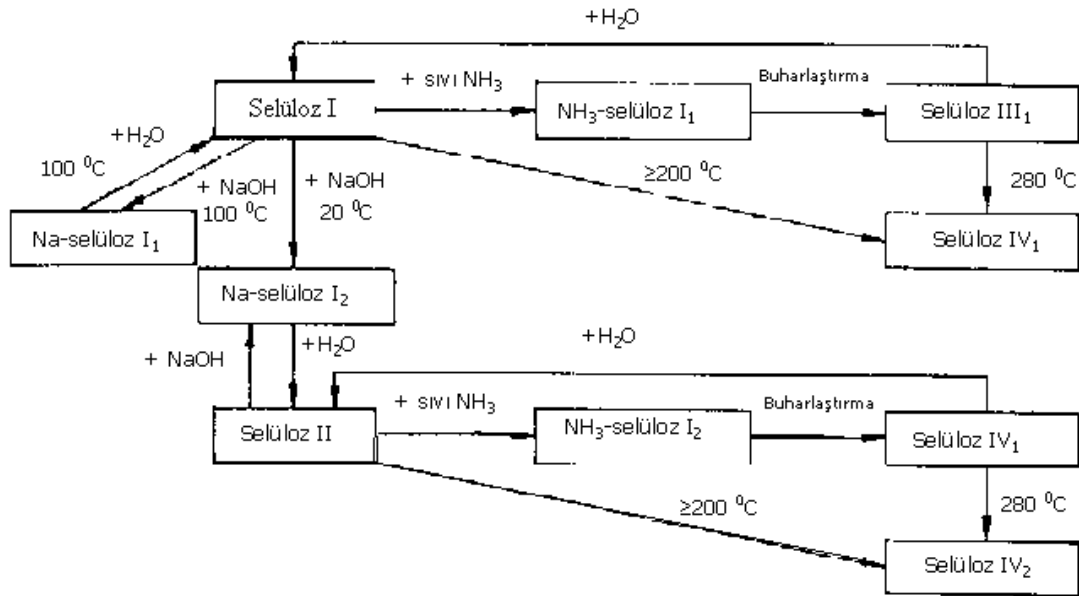
2. SELÜLOZUN KRİSTAL YAPISI

Polisakkaritlerin yapısı son yıllarda gelişen kristallografik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bunların arasında selüloz 1970'lerin ortasından itibaren en çok dikkati çeken polisakkarit olmuştur. Selülozun yapısıyla ilişkili olarak en çok ilgi çeken konular selülozun polimorfiz olayı ve buna bağlı olarak kristalen formları, lifsel yapısının ince yapısı ve meriserizasyon mekanizmasıdır (6).

Selüloz molekülü bünyesinde yer alan hidrojen bağları düzensiz ve rastgele olarak düzenlenmemiş olup, kristal formu oluşturabilecek bir şekilde meydana gelmiştir. Bu özellik ilk olarak 1913 yılında Nishikawa ve Ono tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak ortaya konmuştur. Bu çalışmayı diğer bilim adamları tarafından aynı teknik kullanılarak yapılan çalışmalar takip etmiştir. Bu bilim adamları tarafından selülozun

kristal yapısı hakkında bir çok görüş ortaya atılmış ancak bunlar arasında en çok kabul gören Meyer ve Misch (1937) tarafından ortaya konan yapı olmuştur.

Selülozun herhangi bir işlem görmemiş doğal haldeki kristal formuna selüloz I (doğal selüloz) adı verilmiştir. Selülozun kristal formu uygulanan kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle değişime uğramaktadır. Bu işlemlerin çeşidine göre selülozun değişik kristalen modifikasyonları meydana gelmektedir. Selüloz II konsantre alkali çözeltisi ile selülozun mersefizasyonu sonucu meydana gelmektedir. Selüloz III ise sıvı amonyak ile selüloz I veya II'nin şişirilmesi ve sonuçta bileşenlere ayrılması sonucunda oluşmaktadır. Selüloz I ve II'den sırasıyla elde edilen selüloz III₁ ve III₂'nin boylamsal yansımaları arasında bir farklılık görülmemiştir. Sonuçta da Selüloz III₁'in birim hücre boyutlarının selüloz III₂'ninkine benzer olduğu ancak molekül düzenlenmesinin farklı olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur. Selüloz IV ise yüksek sıcaklık formu olup selüloz I,II ve III'ün gliserol içinde ısıtılması sonucunda hazırlanmaktadır. Selülozun çeşitli kristalen modifikasyonları 250⁰C 'ye kadar ısıtıldığında molekül içi hidrojen bağı gevşemekte ve buna bağlı olarak kristal yapı değişmektedir. Selüloz V güçlü fosforik asit ya da hidroklorik asit ile pamuğun ya da kağıt hamurunun işleme tabi tutulması ile elde edilmektedir (7,8,910). Selülozun farklı kristalen modifikasyonları şematik olarak Şekil 3'de verilmiştir (1).



Şekil 3. Selülozun farklı kristalen formları

Doğal selülozun (Selüloz I) kristal yapısı x-ışını difraksiyonu yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda monoklinik olarak belirlenmiştir. Yani üç kenar uzunluğu farklı olup iki açısı 90⁰ ve bir açısı farklıdır (Sembol C₂₂). Selülozun kristal üniteleri sadece köşelerde bulunup bu form primitif tip olarak adlandırılmaktadır (Sembol P). Ayrıca, selüloz molekül zinciri boyunca 180⁰'lik dönüş yapmaktadır (Sembol 2₁). Bunlar göz önüne alındığında kristal yapı tam olarak C₂₂ P2₁ şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca, her kristal ünitesinin köşesindeki zincir formu diğerine göre ters yönde yönlendirilmiştir (1).

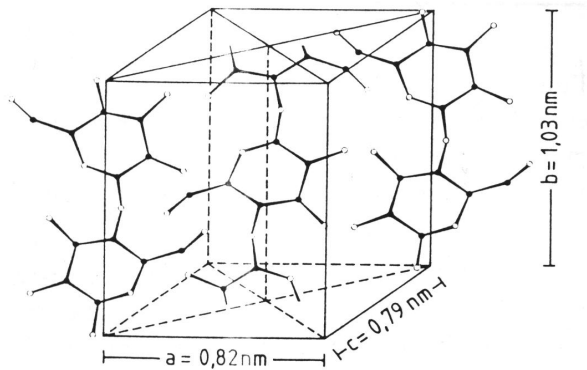
Birim hücre iki antiparalel selüloz zinciri içerir. Biri merkeze doğru yönelirken diğeri de köşenin ortasından geçer. Bu durum, selüloz I için yaygın olarak kabul edilir. Fakat, bu yapı çeşitli açılardan bazı bilim adamları tarafından tatmin edici bulunmamıştır. Ancak ortaya konan fikirlerde yine bu temel esas alınmıştır. Örneğin Jones, Meyer-Misch modelini temel alarak hesaplanan ışın şiddetleri ile yansıyan ışınların gözlenen ışın şiddetleri arasındaki ilişkinin pek tatmin edici olmadığını ileri sürmüştür. Ellis ve Wardwicker; x-ışınları şekillerindeki sistematik yansımalarının yokluğuna dayanarak selülozun birim hücre için triklinik simetrisinin uygun olduğunu ve selüloz zinciri için kabul edilen iki katlı dönme ekseninin kabul edilmesinin gerek olmadığını belirtmiştir. Ancak Norman'ın yaptığı çok geniş çalışmalar sonucunda Ellis ve Waswicker'in birim hücresinin, Meyer-Misch modelinin üstünde belirgin bir avantaja sahip olmadığını görülmüştür.

Selülozun kristalen eksenleri olarak kullanılan a, b, ve c son literatürlerde aynı anlamda kullanılmıştır. Son yıllarda, yapılan araştırmalarda lif yönü olarak c seçilse dahi a ve b eksenleri olarak diğer yönlerin seçilmesi üzerine herhangi bir görüş birliği yoktur. Selülozun kristal birim hücresi için Meyer ve Misch tarafından önerilen monoklinik yapı Şekil 4'te görülmektedir.

Doğal selülozun kristal yapı düzenlenmesi içerisinde a-b düzlemi boyunca sadece polar kuvvetler etkili olmayıp aynı zamanda hidrojen bağları da etkilidir. b lif aksisi boyunca ise oksijen köprüsü biçiminde oluşmuş en güçlü bağ bulunmaktadır. a eksenleri boyunca oluşan hidrojen bağları daha zayıf olup yine de moleküller arası çekime katkıda bulunmaktadır. c eksenleri boyunca ise OH dipollerinin çekici kuvvetler ile birlikte C-O-C gruplarının yeterli elektriksel momenti etkilidir. Selülozun kristal yapısının meydana gelmesinde etkili olan kimyasal bağların birim hücre eksenlerine göre enerji kapsamları Tablo 1'de verilmiştir.

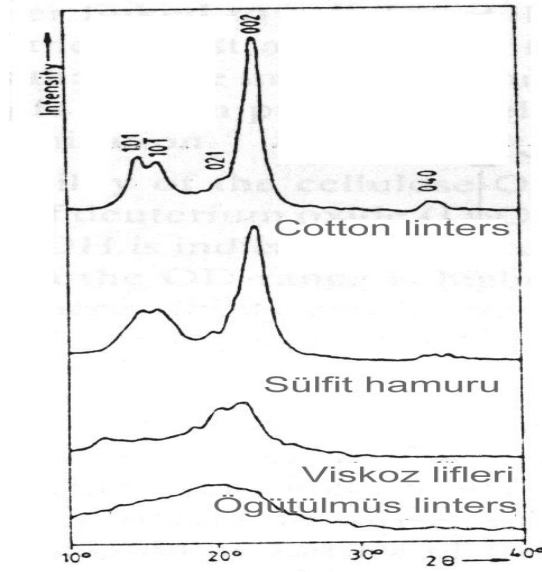
Tablo 1. Doğal selülozun birim hücre bünyesindeki bağ çeşitlerinin enerji kapsamları

Birim Hücre Eksenleri	Bağın Çeşidi	Enerji kapsamı (kcal)
a	Hidrojen bağı	15
b	Kovalent bağ	50
c	Van der Waals bağı	8



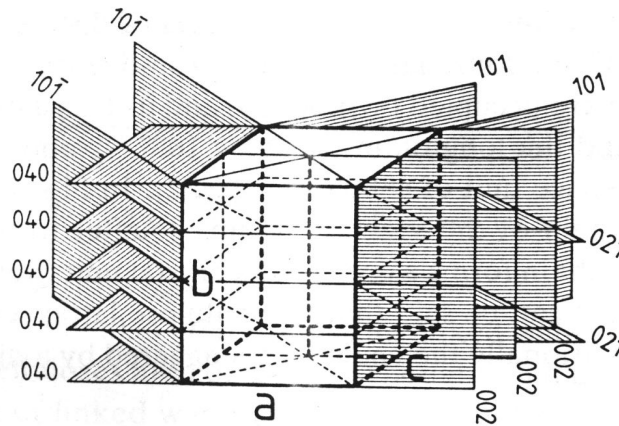
Şekil 4. Selülozun monoklinik kristal birim hücresi (Meyer-Misch, 1937)

Selüloz I doğal liflerde (pamuk, ramie, hint keneviri, deniz algleri ve bakterileri vb.) bol bulunan bir formdur. Selüloz I'in birim hücresi x-ışını, elektron difraksiyonu ve infrared spektroskopisi gibi teknikler kullanılarak uzun yıllar boyunca geniş çalışmaların konusu olmuştur. Diğer polimerler gibi selüloz da mükemmel bir düzenden yoksundur. Bu nedenle selülozun difraksiyon şekilleri çeşitli sınırlamalara elverişlidir. Tabakalardan gelen bireysel yansımalar genellikle benzer ışın şiddetlerinin ve Miller indislerinin direkt tespitine imkan vermeyecek şekilde çok yakın mesafelerde olur. Yansımaların bu denli zayıf ayrışımında aksiyal uyumun eksikliğinin diğer yapısal düzensizliklerin etkisini önemle belirtmek gerekir. Selülozun difraksiyon şekillerini sınırlayan diğer faktörler ise mevcut difraksiyon verilerinin nispeten az olması ve yaygın background şiddetleridir. Değişik selüloz örneklerinden elde edilen x-ışını difraktogramları Şekil 5'de görülmektedir (7).



Şekil 5. Çeşitli selüloz örneklerinin x-ışını difraktogramları

Selüloz I'in birim hücresinin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yansıma düzlemleri Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6. Selüloz birim hücresinin yansıma düzlemleri

Farklı bilim adamları tarafından değişik teknikler kullanılarak selüloz I (doğal selüloz) için belirlenen birim hücre boyutları Tablo 2’de verilmiştir (4).

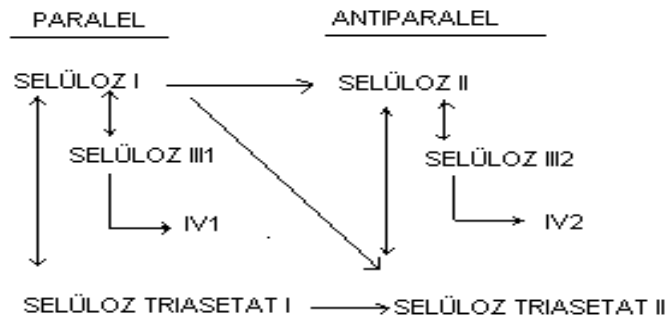
Tablo 2. Doğal Selüloz İçin Teklif Edilen Birim Hücre Boyutları

Bilim Adamları, Tarih	a, Å ⁰	b, Å ⁰ (Lif ekseni)	c, Å ⁰	β , °	Sistem	Metot
Meyer-Misch, 1937	8.35	10.30	7.90	96.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Jones, 1958	8.17	10.34	7.84	96.4	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Ellefsen et al., 1959	8.20	10.30	7.90	96.7	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Preston, 1962	16.78	10.30	7.90	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Ellis Warwicker, 1962	10.85	10.30	12.08	93.2	Triklinik	X-ışını difraksiyonu
Honjo ve Watanabe, 1958	16.78	10.58	15.88	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu
Fischer ve Mann, 1960	16.40	10.34	15.68	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu
Neiduszynski ve Atkins, 1970	16.43	10.33	15.70	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Gardner ve Blackwell, 1974	16.34	10.38	15.72	97.0	Monoklinik	X-ışını difraksiyonu
Sarko ve Muggly, 1974	16.43	10.34	15.76	96.8	Triklinik	X-ışını difraksiyonu
Beg et al., 1974	16.78	10.30	15.88	98.0	Triklinik	Elektron difraksiyonu

Doğal selüloz uygulanan kimyasal ve termal işlemler ile farklı kristalen yapı formları kazanabilmektedir. Uygulanan bu işlemler sonucunda oluşan reaksiyonlar tek ya da çift yönlü olarak meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda doğal selüloz ve kristalen modifikasyonlarının (selüloz II,III,IV,V) x-ışını difraksiyon modelleri arasında farklılıklar bulunmaktadır.

Selülozun kristalen modifikasyonları yapısal olarak paralel ve anti-paralel zincirli olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Doğal selüloz paralel zincir yapısını, selüloz II ise anti-paralel zincir yapısını temsil etmektedir. Ancak, her iki yapının zincir konformasyon şekilleri yaklaşık olarak aynıdır. Selülozun kristalen modifikasyonlarının zincir yapılarına göre durumları aşağıda verilmiştir (6).

Paralel zincir düzenlenmesi, düzenli bir form olup yukarıdan aşağıya doğru aynı yönde ilerleyen biçimdedir. Anti-paralel zincir düzenlenmesinde ise yapı daha geniş ve



yaygın biçimde olup, bu yüzden selüloz II bünyesinde selüloz I’den daha fazla hidrojen bağı oluşumu mevcuttur. Selüloz II bünyesindeki bu hidrojen bağının fazla olması nedeniyle daha stabil yapıda olup, enerji seviyesi düşüktür.

Belirli koşullar altında meydana gelen selüloz modifikasyonlarında paralel zincir yapısı değişmeden kalabileceği gibi antiparalel zincir yapısına da dönüşebilir. Örneğin, selüloz III₁ sıvı NH₃ ya da aminler ile işleme tabi tutularak selüloz I’e dönüşebilir. Benzer biçimde selüloz II₁ 260 °C’de gliserol içerisinde ısıtılması ile birlikte selüloz IV₁’e dönüşebilir. Aynı tip dönüşümler farklı işlemler ile anti-paralel zincir yapısına sahip selüloz II , III₂ ve IV₂ için de geçerlidir.

Selülozun kristalen modifikasyonları karşılaştırıldığında zincir yapılarının relatif stabiliteleri yaklaşık olarak aynıdır. Örneğin, paralel zincir düzenlenmesine sahip selüloz II₁ ile selüloz I aşağı yukarı aynı stabiliteye sahiptir. Bu durum, selüloz II₁'in selüloz I'den türemesi ve tekrardan selüloz I'e dönüşebilmesi ile açıklanabilir. Diğer yandan, aynı durum anti-paralel zincir düzenlemesi içinde geçerli olup selüloz II'nin stabilitesi selüloz III₂ ve selüloz IV₂'den biraz daha fazladır. Selülozun farklı modifikasyonlarının kristal birim hücre boyutları Tablo 3'de verilmiştir (7).

Tablo 3. Selüloz Modifikasyonlarının Kristalen Birim Hücre Boyutları

Tip	Kaynak	a, Å ⁰	b, Å ⁰ (Lif eksen)	c, Å ⁰	β, °
Selüloz I	Ramie	8.17	10.31	7.84	84.1
	Pamuk, kağıt hamuru	8.21	10.3	7.90	83.3
	Valonia	8.17	10.38	7.86	83.0
Na-selüloz I	Kağıt hamuru	12.8	20.5	13.2	40.0
Na-selüloz I ₁	Ramie, pamuk	24.6	20.49	8.92	-
Na-selüloz I ₂	Rayon	24.8	20.45	8.96	-
Selüloz II	Merserize ramie	8.01	10.30	9.13	62.6
	Merserize rayon	7.92	10.34	9.08	62.7
	Merserize pamuk, kağıt hamuru	8.02	10.3	9.03	62.8
	Rayon	8.01	10.36	9.04	62.9
	Merserize pamuk	8.02	10.36	8.99	63.4
Selüloz III		7.74	10.3	9.90	58
Selüloz IV		8.11	10.3	7.90	90

3. SELÜLOZUN KRİSTAL YAPISI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Selülozun poli-β(1,4) glukoz zincirinin makromoleküler yapısı, 1930'ların başında Haworth'un glukoz ve sellobioz yapılarını gözönüne alarak yaptığı araştırmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Doğal selülozun (selüloz I) kristal yapısı Meyer, Mark ve Misch tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak monoklinik birim hücre ile açıklanmış ve kabul görmüştür. Bu model daha sonra yapılan çalışmalarla desteklenmiş ve selülozun kristal yapısı üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Selülozun kristal yapısı hala bilim adamları tarafından çekiciliğini korumakta olup, açıklanamayan bir çok yön bulunmaktadır. 1980'li yılların başında infrared ve katı hal NMR (nükleer magnetik rezonans) teknikleri kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda selüloz I'in bünyesinde triklinik (Iα) ve monoklinik (Iβ) yapılarının birbirleriyle ilişkili olarak değişen oranlarda bulunduğu ortaya konmuştur (11).

Değişik kaynaklardan elde edilen selülozların morfolojik yapı olarak farklılık gösterdiği, 1954 yılında Wellard tarafından bakteriyel ve ramie selülozu üzerine x-ışını fotogravimetrik yöntemiyle yaptığı çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda her iki selüloz örneğinden elde edilen monoklinik açının farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (12).

Son yıllarda ¹³C NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ve CP/MAS (cross polarization / magic angle spinning) teknikleri kullanılarak yapılan araştırmalarda tüm doğal selülozların iki kristalen modifikasyondan (triklinik ve monoklinik) oluştuğu ortaya konmuştur. Bu görüş, daha sonra sonra elektron difraksiyonu, mikrodifraksiyon ve x-ışını difraksiyonu yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarla desteklenmiştir (14,15,16,17). Bu tekniklerin de kullanılmasıyla birlikte selüloz triklinik yapıca zengin algal-bakteriyel

tip ($I\alpha$) ve monoklinik yapının baskın olarak bulunduğu pamuk-ramie tip ($I\beta$) olmak üzere iki gruba ayrılmıştır (17,18). Bu iki yapı değişik orijinli selüloz bünyesinde değişen oranlarda bulunmaktadır. Valonia selülozu üzerine ^{13}C NMR spektroskopi metodu kullanılarak yapılan çalışmada $I\alpha/I\beta$ oranı 65/35 olarak tespit edilmiştir (17).

Genel olarak bakıldığında selülozun monoklinik kristal yapısı daha çok yüksek yapıli bitki ve hayvan bünyesinde bulunurken, triklinik yapının daha ilkel canlılar bünyesinde bulunduğu tespit edilmiştir (18).

Değişik bilim adamları tarafından yapılan çalışmalar incelendiğinde kristal birim hücre boyutları, kristalitlerin oryantasyonu ve kristallik dereceleri gibi bazı kristal yapı özellikleri selülozun elde edildiği kaynağa göre farklılıklar gösterdiği görülmektedir (19,20,21,22).

Okano ve Koyagoni tarafından x-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda yapraklı ağaç odunu selülozu bünyesinde monoklinik açının iğne yapraklı ağaç odunu selülozundan daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu iki tür arasındaki kristal yapı farklılıklarına amorf selüloz oranı, lignin ve hemiselüloz bileşenlerinin değişik miktarlarda bulunmasına bağlanmıştır (23,24).

Ağartılmamış sülfite (kayın) kağıt hamurlarının kristalit boyutu 3.7 nm olarak bulunurken, ağartılmış ve ağartılmamış kraft (çam) kağıt hamurunun kristalit boyutu 4.0 nm olarak hesaplanmıştır (25).

Türkiye ve Suriye'den elde edilen pamuk örneklerinin kristalit boyutları x-ışını radyografi metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak Türkiye'den elde edilen pamuk örneği için 6.14 nm, Suriye'den elde edilen pamuk örneği için 6.21 nm olarak bulunmuştur (26).

Awadel-Karim ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada saf pamuk aseton ile işleme tabi tutulmuştur. İşleme tutulmadan önce kristalit boyutu 4.02 nm olarak tespit edilmiştir. Ancak, asetonun değişik konsantrasyonlarıyla işlemten sonra kristalit boyutunun 3.72 nm'ye kadar gerilediği belirlenmiştir. Daha sonra, aseton ve sudan oluşan ortama TFA (triflorik asit, 3N) ve HCl (0.8 N) katalizör olarak ilave edilerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sırasında da kristalit boyutunun sırasıyla 3.50 nm ve 3.44 nm'ye düştüğü görülmüştür (27).

Selüloz I'in Na-selüloz I'e dönüşmesi iki adımda meydana gelmektedir. Bunlardan ilki hızlı kısım olup toplam işlem süresinin yaklaşık 1/7'sini teşkil edip, dönüşümün %65'i bu aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada yapılan ölçümler sonucunda selüloz I için kristalit boyutu 62 Å⁰, Na-selüloz I için ise 35 Å⁰ olarak belirlenmiştir. Selüloz I'in Na-selüloz I'e dönüştüğü anda ise Na-selüloz I'in kristalit boyutu 50 Å⁰ olarak belirlenmiştir (28, 29).

4. SONUÇLAR

Selülozun kristal yapısı onun fiziksel mekaniksel ve kimyasal özellikleri üzerinde oldukça önemli bir role sahiptir. Kristallik derecesinin artması ile birlikte selüloz liflerinin rijitliğinin attığı ancak elastik yapısının azaldığı tespit edilmiştir. Amorf yapının artmasına bağlı olarak da kimyasallara karşı reaktifliğinin arttığı yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur. Ayrıca kristal yapının gelişmesiyle birlikte selüloz liflerinde elde edilen ürünlerde (özellikle kağıt) optik özelliklerin düzeldiği belirlenmiştir.

Selülozun kristal yapısı üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde gerek değişik bitki bünyelerinden saflaştırılması gerekse endüstriyel bir ürün olarak faydalanılması sırasında uygulanan kimyasal ve mekaniksel işlemler kristal yapıyı iki yönlü olarak

(olumlu ya da olumsuz) etkilediği görülmektedir. Ancak halen bazı durumlarda selüloz moleküllerinin yeniden kristallenmesi veya kristal yapının bozunmasının hangi nedenlerle ve ne şekilde olduğu tam olarak tespit edilememiştir. Bu yüzden selülozun kristal yapısı oldukça ilginç bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Fengel, D., Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter De Gruyter Co., New York, 1989.
2. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi Ders Notları, K.Ü. Basımevi, Genel Yayın No: 114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon, 1987.
3. Ekman, K., Eklund, U., Forst, J., Huttunen, J.I., Selin, J.F., Turunen, O.T., Cellulose Carmate, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
4. Shenouda, S.G., The Structure of Cellulose, In Applied Fibre Science, Vol. 3, Edited by F. Happey, Academic Press, London, 1979.
5. Hafızoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, Cilt 1, Odun Kimyası, K.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 52, K.Ü. Basımevi, Trabzon, 1982.
6. Sarko, A., Recent X-ray Crystallographic Studies of Cellulose, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.
7. Sjöström, E., Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Academic Press, Orlando, Florida, 1981.
8. Isogai, A., Hsuda, M., Kato, T., Urgan, T., Atalla, R.H., Solid State CP/MAS, ¹³C NMR Study of Cellulose Polymorphs, Macromolecules, 24 (1989) 220-225.
9. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite size, Journal of Applied Polymer Science, 33 (1987) 867-874.
10. Kim, N.H., Sugiyama, J., Okano, T., The Behaviour of Cellulose Fibers in The Early Stage of Alkali Swelling, Mokuzai Gakkaishi, 35 (5) (1989) 387-391.
11. Bengt, R., Morphology of Native Cellulose Related to The Biological Synthesis, Cellulose Chemistry and Technology 31 (1997) 3-16.
12. Wada, M., Okano, T., Sugiyama, J., Horii, F., Characterization of Tension and Normally Lignified Wood Cellulose in Populus maximowiczii, Cellulose, 2 (1995) 223-233.
13. Hirai, A., Tsugi, M., Yamamoto, H., Horii, F., In situ Crystallization of Bacterial Cellulose III. Influences of Different Polymeric Additives on Formation of Microfibrils as Revealed by Transmission Electron Microscopy, Cellulose, 5 (1998) 201-213.
14. Koyama, M., Sugiyama, J., Idoh, T., Systematic Survey on Crystalline Features of Algal Cellulose, Cellulose, 4 (1997) 147-160.
15. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., Two Crystalline Phase ($I\alpha/I\beta$) System of Native Cellulose in Relation Plant Phylogenesis, Mokuzai Gakkaishi, 41 (2) (1995) 186-192.

16. Koyama, M., Helbert, W., Imai, T., Sugiyama, J., Henrissat, B., Parallel-up Structure Evidences The Molecular Directionally During Biosynthesis of Bacterial Cellulose, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 94 (1997) 9091-9095.
17. Baker, A.A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J., High-Resolution Atomic Force Microscopy of Native Valonia Cellulose I Microcrystals, *Journal of Structure Biology*, 119 (1997) 129-138.
18. Imai, T., Sugiyama, J., Nanodomains of I α and I β Cellulose in Algal Microfibrils, *Macromolecules*, 31 (1998) 6275-6279.
19. Okamoto, T., Sugiyama, J., Itoh, T., Structural Diversity of Ascidian Crystalline Cellulose, *Wood Research*, 83 (1996) 27-29.
20. Imai, T., Sugiyama, J., Itoh T., Structure Determination of Cellulose Microfibrils in Cell Wall of Cladophora, *Wood Research* 84 (1997) 28-30.
21. Helbert, W., Sugiyama, J., Ishihara, M., Yamanoko, S., Characterization of Native Cellulose in Cell Walls of Oomycota, *Journal of Biotechnology*, 57 (1997) 29-37.
22. Focher, B., Palma, M.T., Canetti, M., Torri, G., Cosentinos, C., Gastaldi, G., Structural Differences Between Non-wood Plant Celluloses Evidence From Solid State NMR, Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffractometry, *Industrial Crops and Products*, 13 (2001) 193-208
23. Adachi, H., Sugiyama, J., Kondo, Y., Okano, T., The Difference of Cellulose Crystal Between Softwoods and Hardwoods, *Sen-i Gakkaishi*, 47 (1991) 580-584.
24. Wada, M., Sugiyama, J., Okano, T., The Monoclinic Phase is Dominant in Wood Cellulose, *Mokuzai Gakkaishi*, 40 (1994) 50-56.
25. Ahtee, M., Hattula, T., Mäntsä, J., Paakari, T., An X-ray Diffraction Method for Determination of Crystallinity in Wood Pulp, *Paperi ja Puu*, 65 (1983) 475-480.
26. Wlochowicz, A., Sarna, E., Parameter Evaluation of Turkish Cotton Versus Its Maturity Degree, *Fibres and Textiles*, (1996) 86-89.
27. Awadel-Karim, S., Nazhad, M.M., Pazsner, L., Factors Affecting Crystalline Structure of Cellulose During Solvent Purification Treatment, *Holzforschung*, 53 (1999) 1-8.
28. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose. III. Changes of Crystallite Size, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (1987) 855-866.
29. Nishimura, H., Sarko, A., Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization and Crystallite Sizes, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (1987) 867-874.